

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
2 de Noviembre de 2000 (02.11.2000)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 00/65554 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
C08F 279/02, C08J 5/24

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/IB00/00529

(22) Fecha de presentación internacional:
26 de Abril de 2000 (26.04.2000)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
993878 26 de Abril de 1999 (26.04.1999) MX

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. [MX/MX];
Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera,
Ocoyoacac, México 52740 (MX).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **COLIN ESCOBAR, Sergio** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera, Ocoyoacac, México 52740 (MX). **AHUMADA ROMERO, Manuel** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera, Ocoyoacac, 52740 (MX). **PEÑA ROSAS, Jose, Luis** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio

Herrera, Ocoyoacac, México 52740 (MX). **LIMON RODRIGUEZ, María Sonia** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera, Ocoyoacac, México 52740 (MX). **MILLE LOERA, Luis Enrique** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera, Ocoyoacac, México 52740 (MX). **VILCHIS RAMIREZ, Leopoldo** [MX/MX]; Frente a la estación del F.F.C.C., Maclovio Herrera, Ocoyoacac, México 52740 (MX).

(74) Mandatario: **ESTEVA, Miguel A.**; Avenida Revolución 1392, Colonia Guadalupe Inn, 2° piso, México, D.F. 01020 (MX).

(81) Estados designados (nacional): CA, ES, GB, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publicada:
— con informe de búsqueda internacional

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional: 9 de Agosto de 2001

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: PROCEDURE FOR THE OBTAINMENT OF MODIFIED ACRYLIC SHEETS OF HIGH IMPACT RESISTANCE

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LAMINA ACRILICA MODIFICADA DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining a modified high impact resistant acrylic sheet by prepolymerizing a monomer mix with a diluted dienic monomeric polymer, which is carried out in batches at low temperatures without separating the dienic monomeric polymer from the rest of the mix. The method disclosed in the invention makes it possible to obtain a modified high impact resistant acrylic sheet whose transmittance is maintained after being subjected to accelerated degradation and whose impact resistance properties are preserved by more than 50 % after said accelerated degradation.

(57) Resumen: Se describe un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto del tipo que comprende prepolymerizar una mezcla de monómeros con un polímero de monómero diénico disuelto, lo cual se realiza por lotes a temperaturas bajas sin que exista una separación del polímero de monómero diénico del resto de la mezcla. El procedimiento de la presente invención permite obtener una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto cuya transmitancia se mantiene después de someterse a degradación acelerada, y cuyas propiedades de impacto no se pierden en más del 50 % después de dicha degradación acelerada.

WO 00/65554 A3



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 February 2001 (20.02.01)	
International application No. PCT/IB00/00529	Applicant's or agent's file reference P000798
International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 26 April 1999 (26.04.99)
Applicant COLIN ESCOBAR, Sergio et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 27 November 2000 (27.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Pascal Piriou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P000798	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/IB 00/00529	International filing date (day/month/year) 26/04/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 26/04/1999
Applicant PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. et al.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :



contained in the international application in written form.



filed together with the international application in computer readable form.



furnished subsequently to this Authority in written form.



furnished subsequently to this Authority in computer readable form.



the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.



the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____



as suggested by the applicant.



because the applicant failed to suggest a figure.



because this figure better characterizes the invention.



None of the figures.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F279/02 C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	GB 1 302 069 A (DOW CHEMICAL) 4 January 1973 (1973-01-04) page 2, line 107 -page 3, line 74 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1998-071896 XP002159516 & JP 09 309934 A (NIPPON STEEL CHEM CO), 2 December 1997 (1997-12-02) abstract ---	1
A	GB 1 030 497 A (STERLING MOULDING MATERIALS LIMITED) 25 May 1966 (1966-05-25) example 1 --- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2001

Date of mailing of the international search report

26/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 287 317 A (KITAGAWA YOSHIHIKO ET AL) 1 September 1981 (1981-09-01) cited in the application the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 00/00529

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1302069	A	04-01-1973	BE 747797 A	23-09-1970
			CA 956400 A	15-10-1974
			DE 2013468 A	08-10-1970
			FR 2037866 A	31-12-1970
			JP 49015632 B	16-04-1974
			NL 7003367 A	28-09-1970

JP 9309934	A	02-12-1997	NONE	

GB 1030497	A		NONE	

US 4287317	A	01-09-1981	JP 1406354 C	27-10-1987
			JP 55147514 A	17-11-1980
			JP 62013968 B	30-03-1987
			AU 534469 B	02-02-1984
			AU 5768880 A	30-10-1980
			CA 1137681 A	14-12-1982
			DE 3070878 D	22-08-1985
			EP 0019372 A	26-11-1980

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

"PROCEDURE FOR THE OBTAINMENT OF MODIFIED ACRYLIC SHEETS, OF HIGH
IMPACT RESISTANCE"

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención esta relacionada con las técnicas para la obtención de láminas plásticas, y más particularmente, esta
10 relacionada con una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto y con un procedimiento para la obtención de la misma.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

Las láminas acrílicas se han utilizado desde hace muchos años para una infinidad de aplicaciones que requieren materiales translúcidos o transparentes, ya sea industriales o de productos de consumo final, como puede ser la fabricación de domos, patrones
20 para anuncios luminosos, anaqueles para exhibición de productos, artículos de oficina, casetas telefónicas, etc. Sin embargo, es sabido que las láminas acrílicas genéricas comúnmente utilizadas para tales aplicaciones, tienen muy poca resistencia al impacto, por lo que los artículos fabricados a partir de las mismas son muy
25 frágiles. De acuerdo con lo anterior, desde hace tiempo se han desarrollado composiciones poliméricas que permiten obtener láminas resistentes al impacto y que puedan ser utilizadas para las aplicaciones arriba mencionadas.

La mayoría de las composiciones de materiales con resistencia al
30 impacto, comprenden por lo menos un monómero de alquil-acrilato mezclado con algún material elastomérico. Cabe hacer notar que tales composiciones pueden incluir también co-monómeros etilenicamente insaturados, como pueden ser otros alquil acrilatos, estireno y sus derivados, o cloruro de vinilo;
35 asimismo, el material elastomérico también puede ser un homopolimero o un co-polimero, tales como polibutadieno, poliisopreno, poliisobutileno, copolímeros de butadieno-estireno, y copolímeros de butadieno-acrilonitrilo.

Existen varios procedimientos para la obtención de láminas que incluyen monómeros acrílicos dentro de su composición. Sin embargo, la mayoría requiere una etapa de polimerización de los monómeros llevada a bajas conversiones hasta obtener un prepolímero, conocido como jarabe o miel debido a su consistencia, el cual posteriormente se somete a una etapa de curado a temperatura controlada en la que se completa la polimerización de los monómeros, obteniéndose finalmente la lámina deseada con las características correspondientes a la composición de la que se parte.

Cabe mencionar que existen también varios métodos para realizar el curado de los prepolímeros y obtener las láminas, como son el curado en moldes (conocido como "CELL CAST"), curado por calandrado y curado en continuo, entre otros.

En el caso de las composiciones acrílicas con resistencia al impacto mejorado, como se menciona anteriormente, se adiciona un material elastomérico a la mezcla de monómeros utilizada normalmente antes de realizar la prepolimerización. Sin embargo, estos materiales elastoméricos, durante la polimerización llevada a baja conversión para formar el prepolímero, se vuelven incompatibles con el medio y tienden a separarse. La razón de tal incompatibilidad se debe a que los materiales elastoméricos tienen diferencias de densidades y viscosidades con el prepolímero, lo cual tiene como consecuencia una tendencia de los materiales elastoméricos a separarse de la mezcla, provocando ya sea una separación o una inversión de fases.

Existen una gran variedad de composiciones de alta resistencia al impacto, como las que se describen en las Patentes Norteamericanas Nos. 4085166, 4530973, 5169903 y 5196483. Sin embargo, la mayoría de estas composiciones requieren prepararse a partir de mezclas de materiales, que incluyen además una gran cantidad de monómeros, condiciones de operación difíciles de controlar y de equipo sofisticado (reactores de alta temperatura y presión), por lo que dichas composiciones hacen muy cara la obtención de láminas con alta resistencia al impacto.

Uno de los trabajos mas completos relacionados con composiciones acrílicas de alta resistencia al impacto, es el que

reportan Kitagawa, et. al., en la Patente Norteamericana No. 4287317, la cual describe una composición polimérica acrílica resistente al impacto. En dicha patente, se utiliza un proceso en continuo para realizar la prepolimerización de los componentes y formar así la miel. En el capítulo de estado del arte, se establece también que existen una gran variedad de inconvenientes que se presentan al realizar la polimerización en masa de este tipo de materiales, debido al problema antes mencionado de la separación e inversión de fases.

De acuerdo con lo descrito por Kitagawa, et. al., al momento de la presentación de su solicitud de patente no había un procedimiento que permitiera obtener prepolímeros acrílicos modificados con materiales elastoméricos que tuvieran viscosidades que permitieran la fabricación de laminas, y que al mismo tiempo permitieran obtener las características de transparencia y estabilidad que dichas láminas requieren, por lo que dicha patente describe un procedimiento para obtener un prepolímero estable a partir de la mezcla arriba mencionada de 100 partes en peso de un monómero o una mezcla de monómeros que contiene del 80% al 100% en peso de metil metacrilato y de 0% a 20% en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con metil metacrilato, las cuales son mezcladas con 1 a 20 partes en peso de un polímero elastomérico, hasta formar una mezcla homogénea que se prepolimeriza hasta alcanzar de un 5 a un 40% de conversión mediante la adición de un iniciador adecuado, de forma que se obtiene una composición final que comprende de 66% a 99% en peso de metil metacrilato, de 0% a 20% en peso del monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el metil metacrilato y de 0.99% a 16.7% en peso del polímero elastomérico, lo cual permite a su vez obtener una lmina con características de alta transparencia y resistencia al impacto.

El procedimiento para obtener el prepolímero es de gran importancia, ya que de acuerdo con Kitagawa, et. al., la obtención del prepolímero requiere controles de flujos y temperaturas estrictos en dos etapas de reacción, lo cual incrementa el costo de operación en gran medida.

4

Inclusive, la misma patente menciona que la temperatura de la reacción de prepolimerización debe mantenerse en un intervalo de 90 a 200°C, y menciona que el hecho de bajar la temperatura de la reacción tiene como consecuencia una inestabilidad en las fases de la mezcla, por lo que el avance de la reacción no es satisfactorio, lo cual trae como consecuencia una separación de las partículas del polímero elastomérico, causando problemas de procesabilidad.

Sin embargo, el hecho de mantener condiciones tan estrictas de control de flujos y temperaturas, trae como consecuencia un incremento en los costos de operación, además de no permitir el procesamiento por lotes en la fabricación del prepolímero, lo cual es muy inconveniente para aplicaciones en las que los mismos equipos se utilizan para obtener diferentes tipos de láminas.

Cabe mencionar que el polímero elastomérico más utilizado para el reforzamiento de monómeros es el polibutadieno, el cual, como todos los polímeros obtenidos a partir de dienos, es química y termicamente muy inestable, por lo que la transparencia de las láminas obtenidas mediante mezclas con polibutadieno puede verse afectada en gran medida con el tiempo. A este respecto, en uno de los ejemplos de la Patente Norteamericana No. 4287317, se menciona que las láminas obtenidas no pierden su transparencia después de 1000 horas de degradación acelerada. Sin embargo, no se establecen los parámetros bajo los cuales se realiza la degradación acelerada, y dada la facilidad de la degradación del polibutadieno, es muy difícil lograr una alta estabilidad del mismo, ya que no se menciona la adición de algún agente estabilizador en la composición, por lo que es probable que las condiciones de degradación acelerada no fueran suficientemente drásticas para asegurar una transparencia adecuada durante la vida útil de la lámina.

Por consecuencia de lo anterior, se ha buscado suprimir los inconvenientes que presentan las láminas acrílicas modificadas utilizadas en la actualidad, desarrollando una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto que, además de resistir impacto, mantenga sus propiedades de transparencia y resistencia

5
al impacto durante su vida útil y tenga características adecuadas para ser sometida a procesamiento posteriores.

OBJETOS DE LA INVENCION

5

Es todavía un objeto más de la presente invención, proveer un procedimiento para la obtención de un prepolímero que incluya disuelto un polímero de muy alta resistencia al impacto, el cual permita la operación a baja temperatura.

10

Es todavía otro objeto más de la presente invención, proveer un procedimiento para la obtención de un prepolímero que incluya un polímero disuelto de muy alta resistencia al impacto, el cual permita la operación por lotes, facilitando así la fabricación de prepolímeros con diversas características en los

15

misimos equipos.
Teniendo en cuenta los defectos de la técnica anterior, es un objeto de la presente invención, proveer una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto que mantenga su transparencia durante toda su vida útil.

20

Es otro objeto de la presente invención, proveer una lamina acrílica modificada de alta resistencia al impacto que mantenga su transparencia en productos terminados aún después de haber sido sometida a procesamiento posteriores, como pueden ser entre otros, procesamiento térmicos como el termoformado, o bien superficiales, como pegado y/o aplicación de tintas.

2

Es un objeto más de la presente invención, proveer una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de bajo peso molecular que proporcione propiedades mecánicas y de flujo óptimas para lograr su procesamiento posterior.

30

DESCRIPCION DETALLADA

El procedimiento para obtener el prepolímero utilizado en la obtención de la lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto de la presente invención, comprende una primera etapa de mezclado seguida de una etapa de prepolimerización.

35

La etapa de mezclado consiste en preparar una mezcla de monómeros que contiene aproximadamente de 1 a 6 partes en peso de un polímero de un monómero diénico con un tamaño de partícula que permita su disolución, preferiblemente partículas de aproximadamente 1.5 cm³; hasta aproximadamente 20 partes de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con metil metacrilato; y, aproximadamente de 70 a 99 partes de un alquil acrilato o alquil metacrilato, preferiblemente metil metacrilato.

La mezcla de monómeros formada debe agitarse hasta formar una sola fase homogénea en la que el polímero de un monómero diénico quede disuelto en los otros monómeros.

Adicionalmente, al inicio del mezclado, se incorpora una mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta, la cual incluye estabilizadores de tipo Hals y estabilizadores derivados del benzotriazol, los cuales tienen un efecto sinérgico que permite obtener una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto que no tiene variación en su transmitancia después de 1000 horas de sometimiento a degradación acelerada en exposición de luz ultravioleta de arco Xenón (ASTM G 26-92). En la modalidad preferida de la presente invención, se adiciona aproximadamente de 0.1 a 1.5% en peso con respecto a la mezcla de monómeros de la mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta.

En una modalidad preferida de la presente invención, los agentes estabilizadores para luz ultravioleta de tipo Hals se seleccionan entre bis-(1-Octiloxi-2,2,6,6,tetrametil-4-piperidinil)sebacato; polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi-2,2,6,6,tetrametil-1-piperidin etanol; bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinil) sebacato; 1,3,5-triazin-2,4,6-triamino,N,N'''-[1,2-etanodiilbis [[4,6-bis [butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]imino] - 3,1 propanodiil]] - bis[N',N'' - dibutil - N',N'' - bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-; poli-[[6-[(1,1,3,3,-tetrametil butil) amino]-s-triazin -2,4- diil][[(2,2,6,6- tetrametil -4-piperidil)imino] hexametilén { (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil) imino}]; o, mezclas de los mismos; mientras que los agentes estabilizadores para luz ultravioleta derivados del benzotriazol se seleccionan preferiblemente entre 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol;

2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol; 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol; 2-(3',5'-di-ter-butyl-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetilpropil)fenol; o, mezclas de los mismos.

En una modalidad específica de la presente invención, la mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta se forma con 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol y bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato, dicha mezcla conteniendo preferiblemente 50% en peso de cada uno, aproximadamente.

En una modalidad preferida de la presente invención, el polímero de un monómero diénico es polibutadieno, preferiblemente del tipo de alto contenido cis y el monómero etilénicamente insaturado es estireno.

Una vez disuelto el polímero proveniente de un monómero diénico, se añade un agente iniciador en cantidades aproximadamente de 0.01 a 0.05% en peso con respecto a la mezcla de monómeros, y se eleva la temperatura para mantenerla en un intervalo de 70 a 95°C, aproximadamente, a presión atmosférica. En una modalidad preferida de la presente invención, el agente iniciador se selecciona entre iniciadores de tipo peroxido y tipo azo, siendo seleccionados preferiblemente entre peroxipivalato de terbutilo y azo-bis-isobutironitrilo.

La prepolimerización se realiza hasta alcanzar una viscosidad del prepolímero de 18 a 21 segundos en Copa Ford No. 6 a la temperatura de reacción, después de lo cual el prepolímero se enfría.

El prepolímero frío de la presente invención tiene una viscosidad final aproximada de 45 a 50 segundos en Copa Ford No. 6 a temperatura ambiente, con una conversión del 8 al 30%, aproximadamente, un tamaño de partícula del polímero de un monómero diénico de 0.1 a 1 micras, aproximadamente, y un peso molecular en número aproximado de 100,000 a 1,000,000 daltons con polidispersidades aproximadamente entre 2.0 a 3.5.

Para obtener la lámina deseada, al prepolímero se le añade un agente desmoldante, preferiblemente dioctilsulfosuccinato de sodio, en cantidades de 0.003% a 0.021%

en peso con respecto al prepolimero aproximadamente, así como pigmentos en diversas cantidades de acuerdo a las necesidades de la aplicación final de la lámina, para por último, añadir más agente iniciador en cantidades de 0.15% a 2% en peso con respecto al prepolimero, aproximadamente.

Una vez agregado el agente iniciador al prepolimero, este último se somete a una etapa de curado, la cual puede realizarse por cualquiera de los procedimientos de curado que se encuentran en el estado de la técnica, preferiblemente mediante el procedimiento de curado en moldes. El curado en moldes consiste en introducir el prepolimero dentro de un molde que incluye dos cristales templados perfectamente pulidos y libres de cualquier imperfección, sellados por medio de una junta fabricada de un material polimérico adecuada para el espesor de la lámina que se pretende obtener; asegurar el molde por medio de una pluralidad de grapas de presión que evitan que el prepolimero se escape del molde, a la vez que permiten lograr el espesor exacto requerido para la lámina; y, completar la polimerización del prepolimero aplicando calor, utilizando un medio de calentamiento seleccionado preferiblemente entre vapor, aire, agua o radiación infrarroja. El material polimérico del que se fabrica la junta del molde, se selecciona preferiblemente entre cloruro de polivinilo, etilenoacetato de vinilo y poliolefinas.

La lámina obtenida después del curado, es una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, la cual presenta un impacto IZOD (ASTM D256) aproximadamente entre 1.0 y 1.6 (lb-pie)/pulg, un impacto Gardner (ASTM 3029) de 40 a 100 lb-pulg, aproximadamente, y una transmitancia mayor al 88%. La transmitancia se mantiene después de someterse a 1000 horas de exposición de luz ultravioleta de arco Xenón, mientras que la resistencia al impacto se reduce hasta en 50% como máximo después de la degradación acelerada.

La presente invención, se ilustra más claramente por medio de los siguientes ejemplos, los cuales se presentan con propósitos ilustrativos, y no la limitan.

Ejemplo 1.

En un tanque disolvedor atmosférico provisto con equipo de agitación con dos propelas tipo marino girando a 1000 r.p.m., se prepara una mezcla de 81 partes de metil metacrilato, 15 partes de monómero de estireno y 4 partes de polibutadieno alto cis, así como 0.6% en peso de una mezcla de 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol y bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato en relación 1:1. La mezcla se agita durante 5 horas a temperatura ambiente, después de las cuales se obtuvo una disolución homogénea.

La mezcla de monómeros se transfiriere entonces a un reactor de tanque agitado de procesamiento por lotes, a presión atmosférica y con control de temperatura por medio de agua, en donde se añadió 0.013% de peroxipivalato de terbutilo como iniciador. La temperatura se mantuvo a 82°C mientras la mezcla se agitó a 300 r.p.m., hasta que se obtuvo un prepolímero con viscosidad a 82°C de 19 segundos en Copa Ford No. 6. El prepolímero se enfría hasta temperatura ambiente (20°C), después de lo cual reporto una viscosidad de 47 segundos en Copa Ford No. 6, una conversión de 10% y un tamaño de partícula del polibutadieno disuelto de 0.1 micras.

Posteriormente, se añadió 0.3% en peso del mismo iniciador, así como 0.0045% de dioctil sulfosuccianato de sodio como agente desmoldante. El prepolímero se sometió a vacío y por el método de curado en moldes se obtuvo una lámina de 3 mm de espesor y 244 cm por 122 cm. La lámina obtenida no tuvo defectos superficiales, mostró alto brillo y resistencia al impacto. El impacto IZOD que presentó la lámina fue de 1.2 pie/pulg y el impacto Gardner de 90 lb-pulg con una transmitancia de 88%. Las propiedades de impacto se mantuvo en un 50% del impacto original después de someterla a 1000 horas de exposición de luz ultravioleta de arco Xenón (ASTM G 26-92). Cabe mencionar que una lámina formada a partir de metil metacrilato como monómero único, tiene generalmente una resistencia al impacto Gardner de 1.6 lb-pulg.

El material se sometió a pruebas de funcionalidad calentando la lámina a 180°C durante 10 minutos y posteriormente

10

termoformandola a un peralte de 30 cm manteniendo el impacto y la transmisión de luz.

Ejemplo 2.

5 Se preparó una mezcla de 96 partes de metil metacrilato y 4 partes de polibutadieno, de la misma manera que en el ejemplo 1, siendo el tiempo de disolución de 4 horas, esta mezcla fue nuevamente transferida al reactor descrito en el ejemplo 1, se le adicionó 0.02% iniciador azobisisobutironitrilo y 0.2% de una
10 mezcla de 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil)benzotriazol y bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato, esta mezcla se hizo reaccionar a 82°C durante 45 minutos hasta alcanzar una conversión del 10%.

 Al igual que en el ejemplo 1, se añadió al prepolimero frío un iniciador y un agente desmoldante, siendo para este caso
15 0.05% en peso de azobisisobutironitrilo en lugar de un iniciador tipo peróxido y 0.0045% de dioctilsulfosuccianato de sodio como desmoldante. A partir del prepolimero, nuevamente se fabricó una lmina con las mismas dimensiones que para el ejemplo 1, la cual también estuvo libre de defectos superficiales, presentó alto
20 brillo y resistencia al impacto IZOD de 0.52 lb-pie/pulg, Impacto Gardnér de 60 lb-pulg y transmisión de luz de 80%. La propiedad de impacto se mantuvo en un 50% del impacto original después de someterla a 1000 horas de exposición de luz ultravioleta de arco Xenón (ASTM G 26-92).

25 El material se sometió a termoformado bajo las mismas condiciones del ejemplo 1 y no presentó cambio en sus propiedades de impacto y transmisión de luz después de esta prueba.

Ejemplo 3.

30 Se preparó un prepolimero con monómero de estireno únicamente, haciéndolo reaccionar en un reactor de tanque agitado para procesamiento por lotes en presencia de 0.005% en peso de azobisisobutironitrilo como agente iniciador, a una temperatura de 82°C durante 60 minutos, el cual después de ser enfriado presentó
35 una conversión de 8% y una viscosidad de 35 segundos Copa Ford No. 6.

II

Por otra parte, se preparó un segundo prepolimero de acuerdo a lo descrito en el ejemplo 1, y se preparó para el curado utilizando 0.003% de dioctil tereftalato como desmoldante y 1.5% de peroxipivalato de terbutilo. Adicionalmente, se agregó 5% en peso del prepolimero preparado solamente con estireno y se formó una lámina conforme a lo descrito en el ejemplo 1. La lámina obtenida estuvo libre de defectos superficiales, presento alto brillo y alta resistencia al impacto. El impacto Gardner para esta lámina fue de 65 lb-in, mientras que el impacto IZOD fue de 1.0 lb ft/in y la transmitancia del 50%. Como puede observarse, la transmisión de luz de este tipo de lámina fue baja debido a que en algunas aplicaciones así se requiere, por ejemplo en el caso de domos, cancelería para baños y anuncios luminosos.

Ejemplo 4.

Se preparo un prepolimero listo para curarse de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 3. Sin embargo, en este caso se agrego 3% de una pasta (70% TiO₂ / 30% Dioctil tereftalato) para obtener una lámina blanca.

La lamina se termoformo a una temperatura de 180°C durante 12 minutos para obtener un anuncio luminoso donde la transmisión y difusión de luz fue uniforme en toda su superficie. El impacto IZOD del anuncio luminoso termoformado fue de 0.98 lb-ft/in, mientras que el impacto Gardner fue de 60 lb-in. Se pudo observar que el material mantuvo su brillo, y no presento defectos al ser sometido al calentamiento.

Como se puede observar claramente de los ejemplos, una consecuencia del proceso de la presente invención, es que se obtiene una lámina con características de procesabilidad óptimas, es decir, cuando una lámina obtenida mediante el proceso de la presente invención se somete posteriormente a procesos de deformación por calor, como el termoformado, la lámina mantiene sus características de transparencia y resistencia al impacto.

Cabe resaltar que en el ejemplo 2, que no incluye el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero del tipo de los alquil acrilatos o alquil metacrilatos, la lámina que se obtuvo, aunque no cumplió con las características de

transmitancia deseadas, mantuvo sus ¹² propiedades de impacto después de haber sido termoformada.

De conformidad con lo anteriormente descrito, se podrá observar que el procedimiento para formar un prepolimero de la presente invención, ha sido ideado para permitir la obtención de láminas acrílicas modificadas de alta resistencia al impacto, y es evidente para cualquier experto en la materia que las modalidades de la lámina acrílica modificada resistente al impacto descrita anteriormente, son únicamente ilustrativas más no limitativas de la presente invención, ya que son posibles numerosos cambios de consideración en sus detalles sin apartarse del alcance de la invención.

Aun cuando se ha ilustrado y descrito una modalidad específica de la invención, debe hacerse hincapié, en que son posibles numerosas modificaciones a la misma, como pueden ser diversos pigmentos y agentes iniciadores o desmoldantes. Por lo tanto, la presente invención no deber considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior y por el espíritu de las reivindicaciones anexas.

20

NOVEDAD DE LA INVENCIONREIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la obtención de una lámina
5 acrílica modificada de alta resistencia al impacto del tipo que
comprende mezclar homogéneamente por lo menos un monómero del tipo
de los acrilatos o alquil metacrilatos, un monómero etilénicamente
insaturado copolimerizable con el monómero del tipo de los alquil
10 acrilatos o alquil metacrilatos y un polímero de monómero diénico,
seguida de una prepolimerización en masa de los componentes de la
mezcla de monómeros obtenida previamente, mediante el uso de un
primer agente iniciador, formando así un prepolímero que
posteriormente es sometido a una etapa de curado por medio de
procedimientos tradicionales para formar láminas, en presencia de
15 un segundo agente iniciador; caracterizado porque la
prepolimerización se realiza por lotes a una temperatura de 70 a
95°C, aproximadamente, a presión atmosférica, sin que exista una
separación del polímero de monómero diénico del resto de la
mezcla.

20 2.- Un procedimiento para la obtención de una lámina
acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad
con la reivindicación 1, caracterizado además porque la mezcla de
monómeros comprende aproximadamente de 70 a 99 partes en peso del
alquil acrilato o alquil metacrilato; hasta aproximadamente 20
2 partes en peso del monómero etilénicamente insaturado
copolimerizable con los alquil acrilatos o alquil metacrilatos; y,
aproximadamente de 1 a 6 partes en peso del polímero de monómero
diénico.

30 3.- Un procedimiento para la obtención de una lámina
acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad
con la reivindicación 2, caracterizado además porque el polímero
de monómero diénico es polibutadieno.

35 4.- Un procedimiento para la obtención de una lámina
acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad
con la reivindicación 3, caracterizado además porque el
polibutadieno es del tipo de alto contenido cis.

5.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad la reivindicación 2, caracterizado además porque el monómero etilénicamente insaturado es estireno.

5 6.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque el monómero del tipo de los alquil acrilatos o alquil metacrilatos es metil metacrilato.

10 7.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con las reivindicación 1, caracterizado además porque al inicio de la etapa de mezclado, se incorpora una mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta que incluye estabilizadores
15 del tipo Hals y derivados del benzotriazol, para mejorar la transparencia de las l minas obtenidas a partir del prepolímero.

8.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con las reivindicación 8, caracterizado además porque los agentes
20 estabilizadores para luz ultravioleta de tipo Hals se seleccionan entre bis-(1-Octiloxi-2,2,6,6,tetrametil-4-piperidinil)sebacato; polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi-2,2,6,6,tetrametil-1-piperidin etanol; bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinil) sebacato; 1,3,5-triazin-2,4,6-triamino,N,N'''-[1,2- etanodiilbis [[4,6-bis
25 [butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]imino] - 3,1 propanodiil]] - bis[N',N'' - dibutil - N',N'' - bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-; poli-[[6-[(1,1,3,3,-tetrametil butil) amino]-s- triazin -2,4- diil]][(2,2,6,6-tetrametil -4-piperidil)imino] hexameten [[(2,2,6,6,-tetrametil-
30 4-piperidil) imino]]]; o, mezclas de los mismos.

9.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con las reivindicación 8, caracterizado además porque los agentes estabilizadores para luz ultravioleta derivados del benzotriazol
35 se seleccionan entre 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol; 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol; 2-

(3',5'-di-ter-butyl-2'-

hidroxifenil)-5-

clorobenzotriazol;

2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-

dimetilpropil)fenol; o, mezclas de los mismos.

5 10.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado además porque la mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta se adiciona en cantidades aproximadamente de 0.2 a 1.5% en peso con respecto a la mezcla de monómeros

10 11.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque la mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta se forma con 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil)benzotriazol y bis-(2,2,6,6-tetrametil-15 4-piperidinil)sebacato.

12.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado además porque la mezcla contiene 50% en peso de cada uno de los agentes estabilizadores para luz ultravioleta, aproximadamente.

20 13.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con las reivindicaciones 2 y 12, caracterizado además porque la mezcla de monómeros comprende aproximadamente de 70 a 99 partes en peso del alquil acrilato o alquil metacrilato y aproximadamente de 1 a 6 partes en peso del polímero de monómero diénico.

14.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el primer agente iniciador se añade en cantidades aproximadamente de 0.01 a 30 0.05% en peso con respecto a la mezcla de monómeros.

15.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado además porque el primer agente iniciador se selecciona entre iniciadores de tipo peróxido 35 y tipo azo.

16.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado además porque el primer agente iniciador se selecciona entre peroxipivalato de terbutilo y azo-bis-isobutironitrilo.

17.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la prepolimerización se lleva a cabo hasta alcanzar una viscosidad del prepolímero de 18 a 21 segundos en Copa Ford No. 6 a la temperatura de reacción.

18.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado además porque el prepolímero frío tiene una viscosidad final aproximada de 45 a 50 segundos en Copa Ford No. 6.

19.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 19, caracterizado además porque el prepolímero frío tiene una conversión del 8 al 30%, aproximadamente.

20.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el prepolímero frío tiene un tamaño de partícula del polímero de un monómero diénico de 0.1 a 1 micras, aproximadamente.

21.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 21, caracterizado además porque el prepolímero frío tiene un peso molecular en número aproximado de 100,000 a 1,000,000 daltons.

22.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado además porque el prepolímero frío tiene polidispersidades aproximadamente de 2.0 a 3.5.

23.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque al prepolímero se le añade por lo menos un agente desmoldante y por lo menos un pigmento previo a la etapa de curado.

24.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 24, caracterizado además porque el agente desmoldante se añade en cantidades de 0.003% a 0.021% en peso con respecto al prepolímero, aproximadamente.

25.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 25, caracterizado además porque el agente desmoldante es preferiblemente dioctilsulfosuccinato de sodio.

26.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el segundo agente iniciador se añade en cantidades de 0.15% a 2% en peso con respecto al prepolímero, aproximadamente.

27.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado además porque el segundo agente iniciador se selecciona entre iniciadores de tipo peróxido y tipo azo.

28.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado además porque el segundo agente iniciador se selecciona entre iniciadores de tipo peróxido y tipo azo.

29.- Un procedimiento para la obtención de una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado además porque la etapa de curado del prepolímero se realiza mediante el procedimiento de curado en moldes.

30.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto que se obtiene a partir de mezclar aproximadamente 70 a 99 partes en peso de un alquil acrilato o alquil metacrilato;

hasta aproximadamente 20 partes en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con los alquil acrilatos o alquil metacrilatos; y, aproximadamente 1 a 6 partes en peso de un polímero de monómero diénico, preferiblemente butadieno, caracterizada porque se obtiene mediante el curado de un prepolímero obtenido mediante un procedimiento de prepolimerización en masa por lotes, a una temperatura aproximada de 70 a 95°C y presión atmosférica, dicha lámina teniendo un impacto IZOD (ASTM D256) de 1.0 a 1.6 (lb-pie)/pulg, aproximadamente; un impacto Gardner (ASTM 3029) de 40 a 100 lb-pulg, aproximadamente; y, una transmitancia mayor al 88%.

31.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 31, caracterizada además porque incluye de 0.2 a 1.5% en peso de una mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta de tipo Hals y derivados del benzotriazol para que las propiedades de transmitancia de la lámina se mantengan después de someterse a 1000 horas de exposición de luz ultravioleta de arco Xenón.

32.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 32, caracterizada además porque los agentes estabilizadores para luz ultravioleta de tipo Hals se seleccionan entre bis-(1-Octiloxi-2,2,6,6,tetrametil-4-piperidinil)sebacato; polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi-2,2,6,6,tetrametil-1-piperidin etanol; bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinil) sebacato; 1,3,5-triazin-2,4,6-triamino,N,N''-[1,2- etanodiilbis [[[4,6-bis [butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]imino] - 3,1 propanodiil]] - bis[N',N'' - dibutil - N',N'' - bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-; poli-[[6-[(1,1,3,3,-tetrametil butil)amino]-s- triazin -2,4- diil][[(2,2,6,6- tetrametil -4-piperidil)imino] hexameten [(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil)imino]]; o, mezclas de los mismos.

33.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 32, caracterizada además porque los agentes estabilizadores para luz ultravioleta derivados del benzotriazol se seleccionan entre 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-

metil-1-feniletil)fenol; 2-(5-¹⁹ cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol; 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetilpropil)fenol; o, mezclas de los mismos.

5 34.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 32, caracterizada además porque la mezcla de agentes estabilizadores para luz ultravioleta se forma con 2-(2',hidroxi-5-metil-fenil)benzotriazol y bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato.

10 35.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 35, caracterizada además porque la mezcla de agentes estabilizadores contiene 50% en peso de cada uno de los agentes estabilizadores para luz ultravioleta, aproximadamente.

15 36.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 36, caracterizada además porque las propiedades de transmitancia de la lámina se pierden en un 50% como máximo después de someterse a 1000 horas de exposición de luz ultravioleta de arco Xenón.

20 37.- Una lámina acrílica modificada de alta resistencia al impacto, de conformidad con la reivindicación 31, caracterizada además porque la lámina, una vez sometida a un procedimiento de deformación por calor, mantiene sus propiedades de transparencia y resistencia al impacto.

2

From the:
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

To:

ESTEVA, Miguel A.
Avenida Revolucion No. 1392
Colonia Guadalupe Inn
Mexico D.F., C.P. 01020
MEXIQUE

Date of mailing
(day/month/year)

26.03.2001 → 26/06/01

REPLY DUE

within 3 month(s)
from the above date of mailing

Applicant's or agent's file reference

P000798

International application No.

PCT/IB00/00529

International filing date (day/month/year)

26/04/2000

Priority date (day/month/year)

26/04/1999

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

C08F279/02

Applicant

PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. et al.

1. This written opinion is the **first** drawn up by this International Preliminary Examining Authority.

2. This opinion contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain document cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

3. The applicant is hereby **invited to reply** to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also: For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4.
For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis.
For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 26/08/2001.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:

European Patent Office

Authorized officer / Examiner

Clement, S



I. Basis of the opinion

1. This opinion has been drawn on the basis of *(substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed".)*:

Description, pages:

1-14 as originally filed

Claims, No.:

1-37 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/IB00/00529

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| 1. Statement | |
| Novelty (N) | Claims 1,30 (no) |
| Inventive step (IS) | Claims |
| Industrial applicability (IA) | Claims 1-37 (yes) |

2. Citations and explanations
see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Ad Section V:

US-A-4,287,317, cited by the applicant, discloses a process for the production of methyl methacrylate cast sheets having high impact resistance in which methyl methacrylate and an unsaturated monomer copolymerizable therewith (e.g. styrene) in an amount of up to 40 %bw, based on the total amount of monomers, are mixed. A rubbery polymer (e.g. polybutadiene) is dissolved in the monomer mixture in an amount of 1-20 pbw based on 100 pbw of monomer mixture. Polymerization is carried out in bulk at a temperature of 90 to 200°C at 1 to 20 atm. in the presence of a first radical-polymerization initiator (e.g. AIBN) to form a prepolymer having preferably a viscosity at 25°C of 0.5 to 500 poises (conversion of the monomers is 5-40 %). For producing cast sheets a second initiator (e.g. AIBN) is dissolved in the syrup obtained in the first process step and polymerized (cured). Additives such as UV absorber may also be added (column 4, lines 63-66, c. 5/54-61, c.6/37-48, c.7/16-20, c.8/10-12, 48-49, 60-62, c.9/17-22 and 50-55, c.11/3-11, c.12/7-29).

Thus, the process according to claim 1 is not novel over the disclosure of US'317 (Art. 33 (2) PCT).

Identical process features result in identical products so that the parameter profile as claimed in claim 30 is inherently disclosed even if those physical properties are not explicitly mentioned in US'317 (IZOD IMPACT: 8.8 kg.cm/cm; Example 1).

Therefore, present claim 30 is not novel either (Art. 33 (2) PCT).

As claims 2-20 and 31-37 are subclaims dependent on claims 1 and 30, they cannot establish novelty.

Ad Section VII:

1. It is common practice in the European practice to formulate a claim in one single sentence.

2. The back-references in claims 8, 11, 12, 15, 18-22, 24, 25, 27, 31, 32 and 35 are not correct.
3. The units daltons, foot/inch, pounds-inch, pounds-foot/inch should also be converted into the SI-units.
4. Claims 13 and 28 appear to be superfluous (see claims 2 and 27).

Ad Section VIII:

1. Undue repetition of wording (...for the production of a modified acrylic sheet with high impact resistance...) should be avoided (Art. 6 PCT).
2. The term "approximately" is not clear and should be deleted (Art. 6 PCT).
3. It is not clear in claim 1 what is meant by "an atmospheric pressure". One atm. or an increased pressure (any pressure?).
4. According to the description (e.g. Example 2) the presence of the comonomer appears to be optional whereas in claim 1 the presence of this comonomer is essential. Clarification is necessary.
5. Claim 2 (20 pbw) and claims 10 and 31 (0.2) are in contradiction to the description, page 7 (up to 20 pbw; 0.1).
6. In independent claim 30 it is not clear where the prepolymer to be cured comes from because it is not mentioned in the preamble (is it obtained from the monomer mixture mentioned in the preamble?).
7. Claims 36 and 37 do not appear to be supported by the description.
8. With regard to the problem to be solved (pages 5-6), the incorporation of an stabilizer for UV light appears to be essential (page 7).



(-)
EPA/EPO/OEB
D-80298 München
☎ +49 89 2399-0
TX 523 656 epmu d
FAX +49 89 2399-4465

Europäisches
Patentamt

Generaldirektion 2

European
Patent Office

Directorate General 2

Office européen
des brevets

Direction Générale 2

Correspondence with the EPO on PCT Chapter II demands

In order to ensure that your PCT Chapter II demand is dealt with as promptly as possible you are requested to use the enclosed self-adhesive labels with any correspondence relating to the demand sent to the Munich Office.

One of these labels should be affixed to a prominent place in the upper part of the letter or form etc. which you are filing.

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representative
and ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination
☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s) common representative is hereby revoked.
☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s) common representative appointed earlier

Name and address: *(family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

ESTEVA, Miguel A.
Avenida Revolución 1392, 2° Piso,
Colonia Guadalupe Inn.
México, D.F., C.P. 01020
MX

Telephone No.:

(0052) 56 62 11 61

Facsimile No.:

(0052) 56 63 38 38

Teleprinter No.:

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

Statement concerning amendments:*

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description ☐ as originally filed

☐ as amended under Article 34

the claims ☐ as originally filed

☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)

☐ as amended under Article 34

the drawings ☐ as originally filed

☐ as amended under Article 34

2. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.

3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). (This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination:

☒ which is the language in which the international application was filed.

☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.

☐ which is the language of publication of the international application.

☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant elects all eligible States (that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the C.T.).

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

received not received

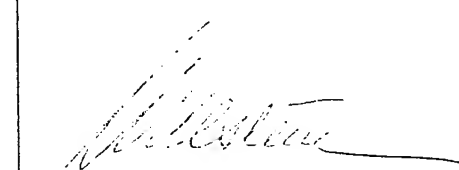
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. <input type="checkbox"/> fee calculation sheet | 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature |
| 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney | 5. <input type="checkbox"/> nucleotide and or amino acid sequence listing in computer readable form |
| 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: | 6. <input type="checkbox"/> other (specify): |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


ESTEVA, Miguel A.
Agent

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply.

☐ The applicant has been informed accordingly.

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.

5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IFEA on:

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

ESTEVA, Miguel A.
Avenida Revolucion No. 1392
Colonia Guadalupe Inn
Mexico D.F., C.P. 01020
MEXIQUE

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

SENT BY FAX ON 18/09/01

Date of mailing
(day/month/year)

21.09.2001

Applicant's or agent's file reference
P000798

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/IB00/00529

International filing date (day/month/year)
26/04/2000

Priority date (day/month/year)
26/04/1999

Applicant

PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. et al.


1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/

 European Patent Office
D-80298 Munich

Authorized officer

Le Bolloch, C



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P000798	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/IB00/00529	International filing date (day/month/year) 26/04/2000	Priority date (day/month/year) 26/04/1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F279/02		
Applicant PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.


2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27/11/2000	Date of completion of this report 21.09.2001
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-53298 Munich	Authorized officer Clement, S



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/IB00/00529

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):
Description, pages:

1-14 as originally filed

Claims, No.:

1-37 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/IB00/00529

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims 1-37
	No: Claims
Inventive step (IS)	Yes: Claims 1-37
	No: Claims
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims 1-37
	No: Claims

2. Citations and explanations
see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Ad Section V:

US-A-4,287,317, cited by the applicant, discloses a process for the production of methyl methacrylate cast sheets in which methyl methacrylate and an unsaturated monomer copolymerizable therewith (e.g. styrene) in an amount of up to 40 %bw, based on the total amount of monomers, are mixed. A rubbery polymer (e.g. polybutadiene) is dissolved in the monomer mixture in an amount of 1-20 pbw based on 100 pbw of monomer mixture. Polymerization is carried out continuously in bulk at a temperature of 90 to 200°C at 1 to 20 atm. in the presence of a first radical-polymerization initiator (e.g. AIBN) to form a prepolymer having preferably a viscosity at 25°C of 0.5 to 500 poises (conversion of the monomers is 5-40 %). For producing cast sheets a second initiator (e.g. AIBN) is dissolved in the syrup obtained in the first process step and polymerized (cured). Additives such as UV absorber may also be added (column 4, lines 63-66, c. 5/54-61, c.6/37-48, c.7/16-20, c.8/10-12, 48-49, 60-62, c.9/17-22 and 50-55, c.11/3-11, c.12/7-29).

As the present application refers to batch polymerisation technique, present claims 1-37 are novel over the disclosure of US'317 (Art. 33 (2) PCT).

The modified acrylic sheet known from US'317 exhibits high impact strength and keeps its transparency for a long time.

Therefore, the problem to be solved is to provide modified acrylic sheets which do not sustain phase separation of the elastomeric polymer.

JP-A-09 309934 (see ISR) neither refers to batch processes implemented at 70-95°C nor to the problem to be solved.

Neither GB-A-1 302 069 nor GB-A-1 030 497 concerns modified acrylic sheets.

Therefore, none of the documents cited in the ISR suggests the modified acrylic sheet or the process for its production in order to solve the problem posed. The requirements of Art. 33 (3) PCT for present claims 1-37 are thus fulfilled.

The requirements of Art. 33 (4) PCT are fulfilled.

Ad Section VII:

1. It is common practice in the European practice to formulate a claim in one single sentence.
2. The back-references in claims 8,11,12,15,18-22,24,25,27,31,32 and 35 are not correct (e.g. claim 8: A procedure according to claim 8...).
3. The units daltons, foot/inch, pounds-inch, pounds-foot/inch should also be converted into the SI-units.
4. Claims 13 and 28 appear to be superfluous (see claims 2 and 27) because the feature in those claims are already claimed in the claims in brackets.

Ad Section VIII:

1. Claim 1 (the comonomer is essential) is in contradiction to claims 2 and 30, in which the comonomer is optional (Art. 6 PCT).
2. Independent claim 30 lacks essential features as claimed in claim 1: The presence of the 1. and 2. initiating agent (Art. 6 PCT).
3. Undue repetition of wording (...for the production of a modified acrylic sheet with high impact resistance...) should be avoided (Art. 6 PCT).
4. The term "approximately" is not clear and should be deleted (Art. 6 PCT).
5. It is not clear in claim 1 what is meant by "an atmospheric pressure". One atm. or an increased pressure (any pressure?).
6. According to the description (e.g. Example 2) the presence of the comonomer appears to be optional whereas in claim 1 the presence of this comonomer is essential. Clarification is necessary.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/IB00/00529

7. Claim 2 (20 pbw) and claims 10 and 31 (0.2) are in contradiction to the description, page 7 (up to 20 pbw; 0.1).
8. In independent claim 30 it is not clear where the prepolymer to be cured comes from because it is not mentioned in the preamble (is it obtained from the monomer mixture mentioned in the preamble?).
9. Claims 36 and 37 do not appear to be supported by the description.

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

To:

ESTEVA, Miguel A.
Avenida Revolucion No. 1392
Colonia Guadalupe Inn
Mexico D.F., C.P. 01020
MEXICO

Date of mailing
(day/month/year)

26/02/2001

Applicant's or agent's file reference

P000798

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/IB 00/ 00529

International filing date
(day/month/year)

26/04/2000

Applicant

PLASTIGLAS DE MEXICO, S.A. DE C.V. et al.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the International Search Report has been established and is transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International Search Report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. **Further action(s):** The applicant is reminded of the following:

Shortly after **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

Within **19 months** from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later).

Within **20 months** from the priority date, the applicant must perform the prescribed acts for entry into the national phase before all designated Offices which have not been elected in the demand or in a later election within 19 months from the priority date or could not be elected because they are not bound by Chapter II.

Name and mailing address of the International Searching Authority



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk

Authorized officer

Jan Boon